

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
Please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

M/40142

D4

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

Offenlegungsschrift  
DE 3128025 A1

Int. Cl.  
C03F 22/12

C 08 F 220/20  
C 08 F 220/54  
C 03 F 212/08  
C 08 F 2/24  
C 09 D 3/80  
C 09 D 5/02

① Aitenzeichen:  
② Anmeldetag:  
③ Offenlegungstag:

P 31 28 025.0  
16. 7. 81  
3. 2. 83

V 3128025 A1

Best Available Copy

④ Anmelder:  
Hoechst AG, 6000 Frankfurt, DE

⑤ Erfinder:  
Mondt, Josef, Dr., 6240 Königstein, DE; Rauterkus,  
Karl-Josef, Dr., 6233 Kelkheim, DE; Rinno, Helmut, Dr., 8238  
Hofheim, DE; Wirth, Thaddäus, Dr., 6209 Heidenrod, DE

⑥ Verfahren zur Herstellung von wässrigen Copolymerisat-Dispersionen und Verwendung der Dispersionen

Bei einer bestimmten Auswahl der Monomeren und ihrer Mengenverhältnisse aus Styrol, Acryl- und/oder Methacrylamid, N-Methylolacrylamid und/oder N-Methylolmethacrylamid sind durch Copolymerisation in Gegenwart eines Emulgators und eines radikalischen Initiators wässrige Copolymerisat-Dispersionen herstellbar, welche in Kombination mit Aminoplastharzen wärmehärtbare Überzugsmittel mit ausgezeichneten Eigenschaften ergeben. Diese Überzugsmittel ergeben hochelastische, wetterbeständige, gut haftende und fehlerfreie Oberflächenbeschichtungen. (31 28 025)

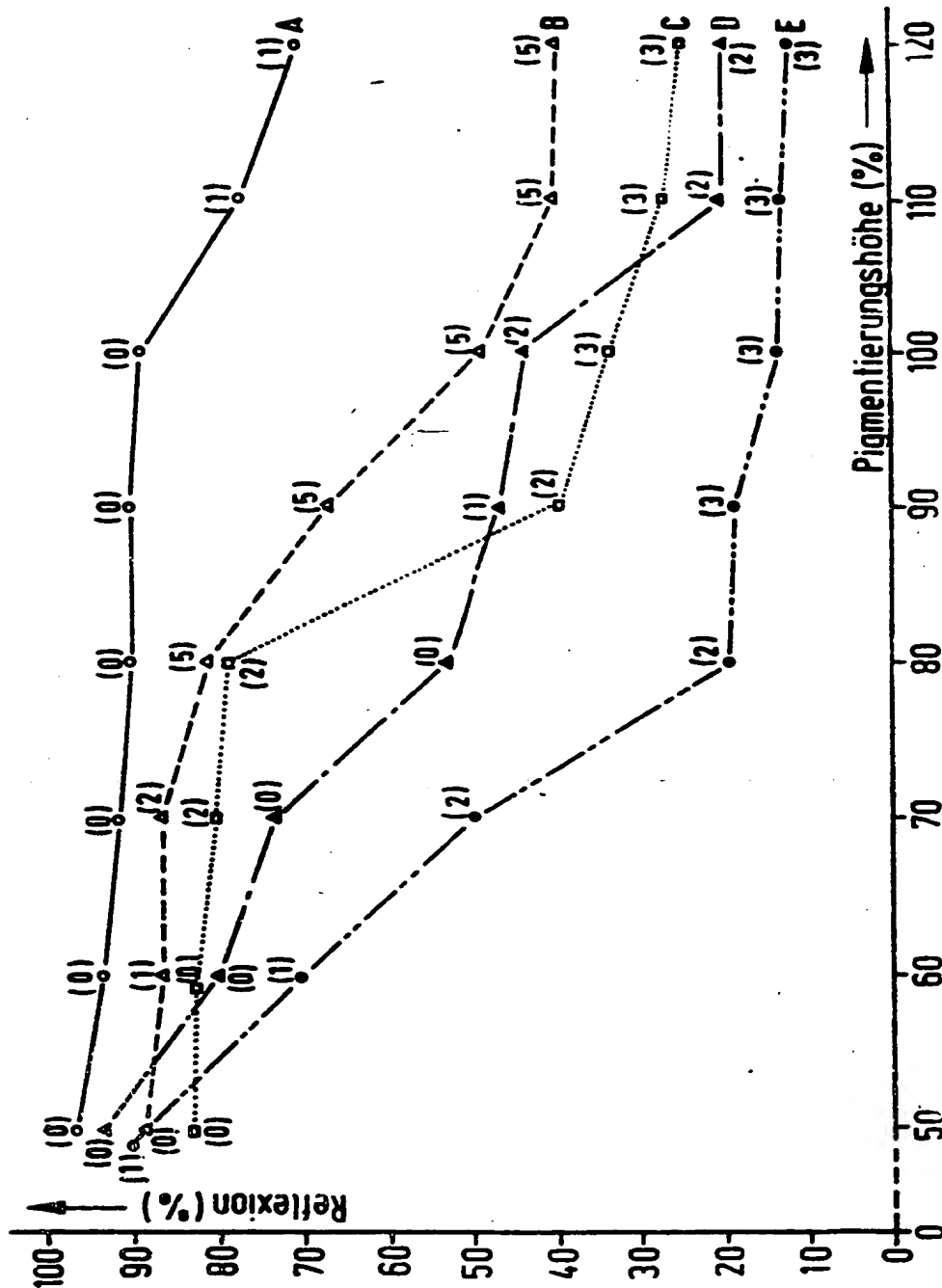
DE 3128025 A1

HOECHST Aktiengesellschaft  
Frankfurt/Main

Nummer: 31 28 025  
Int. Cl.<sup>3</sup>: C08F 220/12  
Anmeldetag: 16. Juli 1981  
Off. nlegungstag: 3. Februar 1983

HOE 81/F 170

3128025



Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Copolymerisat-  
Dispersionen und Verwendung der Dispersionen

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Copolymerisat-Dispersion und die Verwendung dieser Dispersionen für die Herstellung von durch Wärme vernetzbaren (wärmehärtbaren) Überzügen.

5

Für die Herstellung von wärmehärtbaren Überzügen besitzen wäßrige Copolymerisat-Dispersionen besonderes Interesse, weil sie nicht brennbar sind und physiologisch weniger bedenklich als Lösemittel enthaltende Überzugsmittel.

- 10 Außerdem entfällt die Wiedergewinnung von teurem Lösemittel. Neben den Eigenschaften, die man von allen Kunststoff-Dispersionen fordert, wie gutes Fließverhalten und dadurch Verarbeitbarkeit, Koagulatfreiheit, Lager- und Temperaturbeständigkeit, ist bei Copolymerisat-Dispersionen, die als
- 15 Bindemittel zur Herstellung von wärmehärtbaren Überzügen verwendet werden sollen, noch besonders wichtig, daß man gut pigmentierbare und gut haftende Überzugsmittel erhält, die schon bei Raumtemperatur trocknen und keine Risse oder sonstigen Filmstörungen aufweisen. Die daraus entstandenen
- 20 Überzüge sollen dann durch Wärmebehandlung härtbar sein. Zu diesem Zweck enthalten die den Dispersionen zugrundeliegenden Copolymerisate reaktive Gruppen im Molekül, welche mit reaktiven Gruppen bestimmter Harze, insbesondere Aminoplast-Harze, reagieren, so daß das Bindemittel vernetzt.

25

Neben den Vorteilen, wie beispielsweise niedrige Viskosität bei hohem Feststoffgehalt, hohes Molekulargewicht, Abwesenheit flüchtiger Lösemittel, besitzen wäßrige Copolymerisat-Dispersionen für wärmehärtbare Überzüge auch Nachteile, wie

30 beispielsweise mangelnde Pigmentbenetzung, mangelnde Haftung auf dem Untergrund der mittels dieser Dispersion hergestellten Überzugsmittel und unzureichende Elastizität der eingebrannten Filme.

Bekannt sind Mischungen von wässrigen Polyacrylat-Dispersionen mit Polyepoxiden als reaktive Partner (vgl. DE-AS 11 99 420). Lackfilme aus diesen Mischungen verspröden bei der Bewitterung und vergilben bei Einwirkung von UV-Licht.

5

Bekannt sind auch in wässriger Dispersion vorliegende Copolymerisate, die vorwiegend aus  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Carbonsäurenitrilen entstehen und die mit Amino- oder Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten vernetzbar sind (vgl. DE-AS 12 48 194). Diese Produkte sind jedoch als Bindemittel für hochwertige Metalllacke nicht geeignet, da die aus ihnen hergestellten Lackfilme hinsichtlich der Vergilbungsneigung, Flexibilität und Haftfestigkeit nicht den Ansprüchen der Praxis gerecht werden.

15

Es sind auch wässrige Copolymerisat-Dispersionen bekannt, deren zugrundeliegende Copolymerisate hydroxylgruppenhaltige, stickstofffreie Monomereinheiten enthalten (vgl. DE-OS 22 52 065). Mittels dieser Dispersionen kann zwar der Glanz und die Kratzfestigkeit der aus ihnen hergestellten Lackfilme verbessert werden, aber auch in diesem Fall genügt die Flexibilität der Lackfilme nicht den Ansprüchen der Praxis.

20

Weiterhin sind auch wässrige Copolymerisat-Dispersionen bekannt, zu deren Herstellung aromatische Monovinylmonomere mit Acryl- oder Methacrylsäureestern und Monomeren mit Hydroxyl-, Amid-, Amin-, Carboxyl- oder Epoxidgruppen copolymerisiert werden (vgl. DE-OS 22 11 169, DE-OS 27 09 308). Diese Dispersionen lassen sich jedoch nicht nach üblichen Rezepturen in hochwertige, wärmehärtbare Weißlacke überführen, da man nach dem Einbrennen blasige Lackfilme mit geringem Glanz und mangelhafter Chemiekalibeständigkeit erhält.

30

35

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung einer wässrigen Dispersion eines Copolymerisats, welches mit einem Amino-

plastharz in der Wärme vernetzbar ist und zu besonders flexiblen und fehlerfreien Überzügen für metallische Untergründe führt.

- 5 Es wurde nun gefunden, daß bei einer bestimmten Auswahl der Monomeren und ihrer Mengenverhältnisse aus Styrol, Acryl- und/oder Methacrylsäureestern, Acryl- und/oder Methacrylsäure, Acryl- und/oder Methacrylamid, N-Methylolacrylamid und/oder N-Methylolmethacrylamid durch Polymerisation in Gegenwart eines anionischen sowie gegebenenfalls nichtionischen  
10 Emulgatoren und von radikalbildenden Initiatoren eine wäßrige Copolymerisat-Dispersionen herstellbar sind, welche in Kombination mit Aminoplastharzen wärmehärtbare Überzüge mit ausgezeichneten Eigenschaften ergibt. Diese Überzüge  
15 ergeben hochelastische, wetterbeständige, gut haftende und fehlerfreie Oberflächenbeschichtungen auf metallischen Untergründen.

- Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Herstellen  
20 von wäßrigen Dispersionen von Copolymerisaten, die mit Aminoplasten in der Wärme vernetzbar sind, durch Copolymerisation von Styrol und/oder Methylmethacryl als hartmachende Komponente, 2-Äthylhexylacrylat und/oder Butylacrylat und/oder Äthylacrylat als weichmachende Komponente,  
25 Hydroxyäthyl(meth)acrylat und/oder Hydroxypropyl(meth)acrylat, Acrylsäure und/oder Methacrylsäure sowie einem Amid und/oder einem N-Methylolamid und/oder einem verätherten N-Methylolamid einer  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Carbonsäure in wäßriger Phase in Gegenwart von Emulgatoren und radikalbildenden Initiatoren, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung aus  
30

- I. 40 - 60 Gew.-% Methylmethacrylat oder Styrol oder eines Gemischs dieser Monomeren  
35  
II. 30 - 50 Gew.-% Äthylacrylat, Butylacrylat oder 2-Äthylhexylacrylat oder eines Gemischs dieser Monomeren

III. - 5 - 15 Gew.-% Hydroxyäthylacrylat, Hydroxyäthylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat oder Hydroxylpropylmethacrylat oder eines Gemischs dieser Monomeren

IV. 1 - 5 Gew.-% Acrylsäure oder Methacrylsäure allein  
5 oder im Gemisch und

V. 0,5 - 5 Gew.-% eines Amids oder N-Methylolamids oder eines verätherten N-Methylolamids einer  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Carbonsäure oder eines Gemischs solcher Monomeren copolymerisiert wird.

10

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der nach diesem Verfahren erhaltenen Copolymerisat-Dispersionen für die Herstellung von durch Wärme vernetzbaren Überzügen.

15 Als hartmachende Komponente I. wird bevorzugt Methylmethacrylat verwendet. Styrol kann alleine verwendet werden. Mit Rücksicht auf die Witterungs-, insbesondere die UV-Stabilität, soll ie Menge an Styrol jedoch zweckmäßig nicht über 30 Gew.-%, bezogen auf die  
20 Gesamtmenge der Monomeren, betragen.

Das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren wird als Emulsionspolymerisation in einem wäßrigen Medium in den bekannten Apparaturen, beispielsweise in einem Rührkessel mit  
25 Heiz- und Kühlvorrichtung, durchgeführt. Die Zugabe der Monomeren kann in der Weise erfolgen, daß eine Lösung aus dem gesamten Wasser, dem Emulgator und einem Teil des Initiators vorgelegt wird und das Monomeregemisch und getrennt davon, aber parallel dazu der Rest des Initiators bei der Polymerisationstemperatur langsam zugegeben wird. Es ist jedoch auch  
30 möglich, einen Teil des Wassers und des Emulgators vorzulegen und aus dem Rest des Wassers und des Emulgators und aus den Monomeren eine Voremulsion herzustellen, die in das Polymerisationsmilieu eingeführt wird, wobei der Initiator  
35 ebenfalls ebenfalls getrennt zugegeben wird. Die Polymerisation wird vorzugsweise in der Weise durchgeführt, daß man 30 - 50 Gew.-% des Wassers mit 10 - 50 Gew.-% des Emulgators

bzw. Emulgatorgemisches vorlegt, und aus den Monomeren, dem restlichen Teil des Wassers und den verbleibenden Emulgatoren eine Voremulsion herstellt, die über 1 - 3 Stunden der erwärmten Lösung zudosiert wird.

5

Die Polymerisationstemperatur liegt im Bereich von 20 bis 100°C, vorzugsweise 40 bis 90°C.

Das Mengenverhältnis zwischen den Monomeren und dem Wasser wird so ausgewählt, daß die resultierende Copolymerisat-Dispersion einen Feststoffgehalt von 30 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 35 bis 50 Gew.-% aufweist.

Als Emulgator wird vorzugsweise ein anionischer Emulgator allein oder im Gemisch eingesetzt.

Beispiele für anionische Emulgatoren sind die Alkalisalze von Schwefelsäurehalbestern von Alkylphenolen oder Alkoholen, ferner die Schwefelsäurehalbester von oxäthylierten Alkylphenolen oder oxäthylierten Alkoholen, vorzugsweise die Alkalisalze des Schwefelsäurehalbesters eines mit 4 - 5 Mol Äthylenoxid pro Mol umgesetzten Nonylphenols, Alkyl- oder Arylsulfonat, Natriumlaurylsulfat, Natriumlauryl-äthoxylatsulfat und sekundäre Natriumalkansulfonate, deren Kohlenstoffkette 8 - 20 Kohlenstoffatome enthält. Die Menge des anionischen Emulgators beträgt 0,1 - 5,0 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, vorzugsweise 0,5 - 3,0 Gew.-%. Ferner kann zur Erhöhung der Stabilität der wässrigen Copolymerisat-Dispersion zusätzlich ein nichtionischer Emulgator vom Typ eines äthoxylierten Alkylphenols oder Fettalkohols, z.B. ein Additionsprodukt von 1 Mol Nonylphenol und 4 - 30 Mol Äthylenoxid in Mischung mit dem anionischen Emulgator eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Gegenwart eines radikalbildenden Initiators durchgeführt, insbesondere einer Peroxidverbindung. Der Initiator ist wasserlöslich oder



monomerlöslich. Vorzugsweise wird ein wasserlöslicher Initiator verwendet.

Als Initiatoren eignen sich die üblichen anorganischen Per-  
 5 verbindungen, wie Ammoniumpersulfat, Kaliumpersulfat, Ammonium- oder Alkalimetallperoxydiphosphat und organische Peroxide, wie z. B. Benzoylperoxid, organische Perester, wie Perisopivalat zum Teil in Kombination mit Reduktionsmitteln wie Natriumdisulfit, Hydrazin, Hydroxylamin und katalytische  
 10 Mengen Beschleuniger wie Eisen-, Kobalt-, Cer- und Vanadylsalze eingesetzt, vorzugsweise Alkali- bzw. Ammoniumperoxydisulfate. Zur Regelung des Molekulargewichts werden Verbindungen eingesetzt, die bei der Polymerisation von Acrylatmonomeren als Kettenabbrecher brauchbar sind. Neben perhalogenierten Kohlenwasserstoffen kann jede Verbindung mit der  
 15 allgemeinen Formel R-SH (R = Alkyl, Aryl, Aralkyl) verwendet werden. R ist vorzugsweise ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 2 - 18 Kohlenstoffatomen, z. B. Äthylmercaptan, n-Butylmercaptan, n-Octylmercaptan, Laurylmercaptan und  
 20 t-Dodecylmercaptan. Der Regler wird in einer Menge von 0,01 - 5,0 Gew.-% vorzugsweise von 0,5 - 3,0 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Monomeren, eingesetzt. Wird für bestimmte Einsatzgebiete ein besonders hohes Molekulargewicht verlangt, kann die Emulsionspolymerisation auch ohne Regler durchge-  
 25 führt werden.

Zur Regelung des Molekulargewichts wird eine Verbindung verwendet, die bei der Polymerisation von Acrylatmonomeren als Kettenabbrecher brauchbar ist. Neben perhalogenierten  
 30 Kohlenwasserstoffen kann jede Verbindung der Formel R-SH, worin R = Alkyl, Aryl, Aralkyl, vorzugsweise einen Alkylrest mit 2 - 18 Kohlenstoffatomen bedeutet, verwendet werden. Beispiele für derartige Verbindungen sind Äthylmercaptan, n-Octylmercaptan, Laurylmercaptan und t-Dodecylmercaptan. Der Regler wird in einer Menge von 0,01 - 5,0  
 35 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 - 3,0 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Monomeren, eingesetzt. Wird für bestimmte Einsatzgebiete ein besonders hohes Molekulargewicht verlangt,

kann die Emulsionspolymerisation auch ohne Hegler durchgeführt werden.

Nach Beendigung des Zulaufs des Monomergemisches wird der  
5 gesamte Ansatz noch für 1 - 3 Stunden bei 60 - 90°C, vor-  
zugsweise bei 70 - 85°C, gerührt. Anschließend wird die  
Dispersion mit einem tertiären Amin, beispielsweise Tri-  
äthylamin, Diäthanolmonomethylamin, Triäthanolamin, Dime-  
thylisopropylhydroxymethylamin, Dimethylaminoäthanol, Di-  
10 methylaminopropanol, Diäthylaminoäthanol auf einen pH-Wert  
von 7,5 - 9,5 eingestellt. Besonders durch die Verwendung  
von Diäthanolmonomethylamin, Dimethylaminoäthanol und Di-  
methylaminopropanol erhält man eine besonders gute Pigment-  
benetzung der Dispersionen und damit gute lacktechnische  
15 Eigenschaften.

Die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltenen Copoly-  
merisate haben Glasübergangstemperaturen (TG) im Bereich von  
0 bis +60°C, bevorzugt von +5 bis +35°C. Die minimalen  
20 Filmbildetemperaturen (MFT) korrelieren bei den vorliegen-  
den wässrigen Copolymerisat-Dispersionen sehr gut mit den  
gemessenen TG-Werten, die nach der Methode der Differen-  
tialthermoanalyse (DTA) an getrockneten Dispersionsfilmen  
gemessen werden. Das erfindungsgemäße Verfahren führt zu  
25 Copolymerisaten, die eine mittlere Teilchengröße von 0,05  
bis 0,15 µm aufweisen, bevorzugt von 0,07 bis 0,12 µm.

Die erfindungsgemäß erhaltene wässrige Copolymerisat-Dis-  
persion ergibt in Mischung mit wasserlöslichen und/oder  
30 wasserdispergierbaren Aminoplastharzen wärmehärtbare  
Überzüge, die besonders elastische, haftfeste korrosions-  
und witterungsstabile Füller, Struktur-, Deck- und Ein-  
schichtlackierungen ergeben.

35 Unter Aminoplastharzen versteht man hitzehärtbare Reak-  
tionsprodukte aus Aldehyden, vorzugsweise Formaldehyd, mit  
polyfunktionellen Aminen, wie beispielsweise Harnstoff,

Melamin, Benzoguanamin oder anderen Triazinen. Diese Harze sind häufig veräthert, beispielsweise mit Methanol, um die Löslichkeit in Wasser zu fördern. Ein häufig verwendetes Melaminharz ist Hexamethoxymethylmelamin, das in Wasser  
5 klare Lösungen ergibt und deshalb besonders gut dosiert werden kann und zu lagerstabilen Bindemittelmischungen führt.

Außerdem können herkömmliche alkylierte (beispielsweise  
10 butylierte) Melamin-Formaldehyd-Harze verwendet werden, vorausgesetzt, daß sie den Erfordernissen der Wasserlöslichkeit, der Verträglichkeit oder der Dispergierbarkeit in dem komplett formulierten Beschichtungssystem genügen.

15 Die erfindungsgemäß erhaltene wässrige Copolymerisat-Dispersion wird in der Art mit dem Aminoplastharz abgemischt, daß (bezogen auf Gesamtharzfeststoff) 5 - 40 Gew.-% Aminoplastharz, bevorzugt 10 - 30 Gew.-% in der Bindemittelmischung enthalten sind.

20

Die erfindungsgemäßen Copolymerisat-Dispersionen können mit Aminoplastharzen zu Klarlacken oder zu pigmentierten Lacken formuliert werden. Man geht bei der Lackherstellung häufig so vor, daß man Pigmente und/oder Füllstoffe mit üblichen  
25 Lackhilfsmitteln, ggf. Härtungskatalysatoren und ggf. Neutralisationsmitteln zu einer Pigmentpaste anreibt, die dann mit dem Bindemittelsystem vermischt wird. Vielfach kann aber auch das Aminoplastharz als Anreibeharz (Pigmentbenetzungsmittel) bei der Herstellung der Pigmentpaste dienen.

30

Als Pigmente und/oder Füllstoffe können alle in der Lackindustrie üblichen Produkte eingesetzt werden, vorausgesetzt, sie sind unter alkalischen Bedingungen ausreichend stabil, damit das gebrauchsfertige Überzugsmittel mehrere Monate  
35 lagerfähig ist. Das Pigment kann in bei der Herstellung von pigmentierten, wässrigen Dispersionsfarben üblichen Weise dem Ansatz zugesetzt werden. Bei Lackformulierungen

mit wässrigen Copolymerisat-Dispersionen wird der Glanz häufig verbessert, wenn das Pigment in das Aminoplastharz eingemahlen wird und dann die wässrige Pigmentpaste in die wässrige Copolymerisat-Dispersion eingemischt wird. Ein typisches Pigment zur Herstellung von Weißlacken ist beispielsweise Titandioxid.

Es hat sich weiterhin gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Copolymerisat-Dispersionen bereits von sich aus ein besonders ausgeprägtes Pigmentbenetzungsvermögen besitzen. So wurde vor allem festgestellt, daß diese Dispersionen mit anorganischen Weißpigmenten wie z. B. Titandioxid bis zu Gewichtsverhältnissen Bindemittel/Pigment = 1 : 1 als schleierfreie und hochglänzende Einbrennbeschichtungen verarbeitet werden können. Bisher bekannte fremdvernetzende reaktive Copolymerisatdispersionen mit ähnlichem Polymeraufbau zeigen in dieser Pigmentierungshöhe entweder eine deutliche Schleierbildung oder sie sind nur unter starken Glanzverlusten verwendbar. Die graphische Darstellung soll dies näher erläutern.

Es wurden Lacke nach Anwendungsbeispiel 1 hergestellt unter Verwendung einer erfindungsgemäßen Dispersion nach Beispiel 3 und verschiedenen Dispersionen gemäß DE-OS 2709308. Die Lacke wurden auf Schleierbildung und Glanz geprüft. Im Diagramm ist die Reflexion in Abhängigkeit von der Pigmentierungshöhe aufgetragen und zu jedem Meßpunkt die Beurteilung des Schleiers angegeben (Zahlen in Klammern : 1 = bestmöglicher Wert, 5 = geringstmöglicher Wert).

Außer den Aminoplastharzen können als Pigmentbenetzungsmittel verschiedene Produkte eingesetzt werden; meistens kommen wasserverdünnbare oder wasserlösliche natürliche oder synthetische Polymerisate zum Einsatz, deren Wasseraffinität durch eine größere Zahl von hydrophilen Molekülbestandteilen erreicht wird. Gemäß der DE-OS 25 05 829 werden z. B. hochsiedende Addukte aus aliphatischen, mehrwertigen Alkoho-

len mit ein m Molekulargewicht von 300 - 6000 mit Epoxiden eingesetzt.

Bei der Formulierung von pigmentierten Beschichtungszusammen-  
 5 mensetzungen ist es vielfach notwendig, auch sogenannte  
 Dispergiermittel einzusetzen. Dabei ist die Wirkung des  
 Dispergiermittels auf die Eigenschaften des fertigen Filmes  
 zu berücksichtigen, z. B. auf die Wasserfestigkeit. Als  
 Dispergiermittel werden z. B. die Ammoniumsalze oder  
 10 Alkalisalze von polymeren Carbonsäuren eingesetzt. Die Menge  
 und der Menge der eingesetzten Pigmente und der Bindemittel.

Das fertig formulierte Überzugsmittel kann zur Erhöhung  
 der Lagerstabilität zusätzlich noch mit einem tertiären  
 15 Amin versetzt werden. Der bevorzugte pH-Bereich liegt bei  
 pH = 7 - 9.

Zur Senkung der Einbrenntemperatur kann dem Überzugsmittel  
 auch noch ein Härtungskatalysator zugemischt werden.  
 20 Ein häufig verwendeter Katalysator ist Paratoluolsulfon-  
 säure.

Die Überzugsmittel auf der Basis der erfindungsgemäßen  
 Copolymerisat-Dispersion können auf eine Vielzahl von  
 25 Untergründen aufgebracht werden, die allerdings gegen die  
 Einbrenntemperatur stabil sein müssen. Aus diesem Grund  
 eignen sich besonders metallische Untergründe, beispiels-  
 weise Gegenstände aus Eisen, Stahl, Aluminium, Kupfer,  
 Bronze und Messing. Auch keramische Oberflächen, Glas und  
 30 Holz können überzogen werden. Dispersionslacke können  
 beispielsweise unter Verwendung von Spritzpistolen, durch  
 Streichen, Rakeln, Walzen oder Eintauchen auf die Unter-  
 gründe aufgetragen werden. In der Praxis wird der überzogene  
 Gegenstand vorwiegend an der Luft bei Raumtemperatur oder  
 35 bei nur geringfügig erhöhter Temperatur abgelüftet und ge-  
 trocknet. Dann wird der Überzug durch "Einbrennen" bei einer  
 Temperatur von 80° - 180°C ausgehärtet. Die Überzüge werden

in der Regel über einen Zeitraum von 10 - 30 Minuten eingebrannt. Die Schichtdicken der eingebrannten Überzüge liegen im Bereich von 15 bis 80  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 25 bis 60  $\mu\text{m}$ .

- 5 Eingebrennte Klarlackfilme und pigmentierte Lackfilme auf der Basis der erfindungsgemäßen Copolymerisat-Dispersion zeichnen sich durch guten Verlauf, gute Deckkraft, Glätte, Elastizität, Glanz, Haftung, Wetterbeständigkeit und Vergilbungsresistenz aus.

10

Die folgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung. Prozentangaben beziehen sich jeweils auf das Gewicht, die Mengenangaben bei Lösungen und Dispersionen jeweils auf den Festkörper.

- 15 Die Polymerisationsversuche werden in einem Mehrhalskolben mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Temperierbad durchgeführt.

- 20 Wird als Regler ein Mercaptan verwendet, so ist in bekannter Weise darauf zu achten, daß das Mercaptan der Monomerenmischung oder -voremulsion erst kurz vor Beginn des Zudosierens zugesetzt wird, weil bei längerem Stehen der mercaptanhaltigen Monomerenmischung oder -voremulsion eine Gelb- oder Braunfärbung auftritt.

25

#### Beispiel 1

Aus

- |    |              |                         |
|----|--------------|-------------------------|
| 30 | 1150 g       | Methylmethacrylat       |
|    | 1150 g       | 2-Äthylhexylacrylat     |
|    | <u>250 g</u> | Hydroxyäthylmethacrylat |
|    | 30 g         | N-Methylolacrylamid     |
|    | 20 g         | Methacrylamid           |
| 35 | <u>50 g</u>  | Methacrylsäure          |
|    | 90 g         | Natriumlaurylsulfat     |

6 g Ammoniumperoxydisulfat und  
1330 g Wasser

wird eine Monomeremulsion hergestellt. Diese Emulsion wird zu einer Lösung von 50 g Natriumlaurylsulfat und 3 g Ammoniumperoxydisulfat in 1100 g Wasser zudosiert. Die Zulaufzeit bei  $+80^{\circ}\text{C}$  beträgt 2 Stunden, die Nachheizzeit bei  $85^{\circ}\text{C}$  beträgt 3 Stunden. Die Copolymerisat-Dispersion wird mit einer wäßrigen Lösung von Dimethylaminoäthanol (25-%ig) auf  $\text{pH} = 8$  eingestellt. Die Copolymerisat-Dispersion hat einen Feststoffgehalt von 50 %.

$T_G = +14^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{MFT} = +11^{\circ}\text{C}$ .

### Beispiel 2

15

Zu einer Lösung von 30 g Natriumlauryläthoxylatsulfat mit 2 - 5 Mol Äthylenoxid und 3 g Ammoniumperoxydisulfat in 1100 g Wasser dosiert man ein Monomerengemisch aus

|    |        |   |
|----|--------|---|
| 20 | 100 g  | Styrol  |
|    | 1150 g | Methylmethacrylat                                       |
|    | 1060 g | 2-Äthylhexylacrylat                                     |
|    | 250 g  | Hydroxyäthylmethacrylat                                 |
|    | 50 g   | Methacrylsäure  |
| 25 | 30 g   | N-Methylolacrylamid                                     |
|    | 50 g   | Natriumlauryläthoxylatsulfat<br>(2 - 5 Mol Äthylenoxid) |
|    | 5 g    | Ammoniumperoxydisulfat und                              |
|    | 1400 g | Wasser.   |

30

Die Zulaufzeit und Nachheizzeit wird nach Beispiel 1 eingestellt. Die neutralisierte Copolymerisat-Dispersion hat einen Feststoffgehalt von 50 %.

$T_G = 12^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{MFT} = 10^{\circ}\text{C}$ .

Beispiel 13

Man verfährt wie in Beispiel 1, verwendet aber folgende Mischung:

|    |       |  |
|----|-------|--|
| 5  |       |  |
|    | 138 g | Methylmethacrylat  |
|    | 138 g | 2-Äthylhexylacrylat                                      |
|    | 35 g  | Hydroxyäthylmethacrylat                                  |
|    | 7 g   | Methacrylsäure   |
| 10 | 4 g   | N-Methylolacrylamid                                      |
|    | 3 g   | Natriumlauryl-äthoxylatsulfat<br>(2 - 5 Mol Äthylenoxid) |
|    | 1 g   | Ammoniumperoxydisulfat und                               |
|    | 157 g | Wasser.  |

15

Die Mischung wird zu einer Lösung aus 2 g Natriumlauryl-äthoxylatsulfat und 0,5 g Ammoniumperoxydisulfat in 135 g Wasser zudosiert. Mit Dimethylaminoäthanol wird auf pH = 6,2 eingestellt. Die Copolymerisat-Dispersion hat einen

20 Feststoffgehalt von 50 %. Der mittlere Teilchendurchmesser des Copolymerisats beträgt 0,080  $\mu$ m.

$T_G = +14^\circ\text{C}$ ,  $MFT = +12^\circ\text{C}$ .

25 Beispiel 4

Aus

|    |       |                            |
|----|-------|----------------------------|
|    | 540 g | Methylmethacrylat          |
|    | 360 g | 2-Äthylhexylacrylat        |
| 30 | 70 g  | Hydroxyäthylmethacrylat    |
|    | 30 g  | Methacrylsäure             |
|    | 8 g   | Methacrylamid              |
|    | 10 g  | Natriumlaurylsulfat        |
|    | 3 g   | Laurylmercaptan            |
| 35 | 2 g   | Ammoniumperoxydisulfat und |
|    | 470 g | Wasser                     |



wird eine Emulsion hergestellt und zu einer Lösung von  
6 g Natriumlaurylsulfat und 1 g Ammoniumperoxydisulfat in  
435 g Wasser zudosiert. Die mit Dimethylisopropylhydroxy-  
methylamin auf pH = 8 gebrachte Dispersion hat einen Fest-  
5 stoffgehalt von 50 %.

$T_G = +34^\circ\text{C}$ ,  $MFT = +32^\circ\text{C}$ .

#### Beispiel 5

10

Aus

|    |       |   |
|----|-------|---|
|    | 360 g | Methylmethacrylat                                       |
|    | 320 g | Butylacrylat  |
|    | 70 g  | Hydroxyäthylmethacrylat                                 |
| 15 | 20 g  | Methacrylsäure  |
|    | 20 g  | N-Methylolacrylamid                                     |
|    | 20 g  | Methacrylamid   |
|    | 12 g  | Natriumlauryläthoxylatsulfat<br>(2 - 5 Mol Äthylenoxid) |
| 20 | 18 g  | Laurylmercaptan und                                     |
|    | 900 g | Wasser  |

wird eine Monomeremulsion hergestellt und zu einer Lösung  
von 12 g Natriumlaurylsulfat in 600 g Wasser zudosiert.  
25 Als Initiator wird parallel zur Monomeremulsion eine  
Lösung von 2 g Ammoniumperoxydisulfat in 40 g Wasser  
zugegeben. Nach der Einstellung mit Dimethylaminoäthanol  
auf pH = 8,5 erhält man eine Dispersion mit einem Fest-  
stoffgehalt von 35 %. Der mittlere Teilchendurchmesser  
30 des Copolymerisats beträgt 0,12  $\mu\text{m}$ .

#### Anwendungsbeispiel 1

35 Herstellung einer Weißlackfarbe auf der Basis der Disper-  
sion nach Beispiel 5:

A) Pigmentpaste

- 4,82 g Hexamethoxymethylmelamin (50 % in Wasser)
- 4,82 g Wasser (deionisiert)
- 1,20 g Natriumnitrit (5 % in Wasser)
- 5 0,36 g Natriumpolyacrylat (25 % in Wasser)
- 0,19 g Additionsprodukt von 1 Mol Nonylphenol und  
6 - 10 Mol Äthylenoxid
- 0,07 g handelsüblicher Entschäumer
- 19,29 g Titandioxid (Rutiltyp)

10

B) Bindemittel

- 62 g Dispersion nach Beispiel 5 (35 %ig)
- 7,25 g Wasser

- 15 Teil A) wird zunächst 16 Stunden in einer Kugelmühle gemahlen, dann wird Teil B) zugemischt und das Gemisch erneut für 16 Stunden in einer Kugelmühle abgerieben.

Der Weißlack hat eine Auslaufzeit von 30 sec (DIN-Becher,  
20 DIN 53 211, 4 mm-Düse) und wird auf eine Spritzviskosität von 18 - 20 sec mit einer Wasser/Butylglykolmischung (7:3) eingestellt. Der spritzfertige Lack hat ein Bindemittel/Pigment-Verhältnis von 1:0,8 und ein Festkörperverhältnis von Dispersion/Melaminharz von 9:1 bei einem Löse-  
25 mittelgehalt von weniger als 2 %. Lackfilme auf Stahlblech zeigen einen Glanz von 85 % (bei 60°-Winkel DIN 67 530 gemessen). Alle Prüfungen der Haftung bei langsamer und schlagartiger Untergrundverformung, sowie nach dem Gitterschnittverfahren führen zu sehr guten Werten.

30

Anwendungsbeispiel 2

- Herstellung eines grauen Spritzfüllers auf der Basis der  
35 Polymerisatdispersion nach Beispiel 3:

A) Pigmentpaste

|    |      |   |  |
|----|------|---|--|
|    | 80   | g | Titandioxid (Rutiltyp)   |
|    | 40   | g | Talkum   |
|    | 80   | g | Zinksulfid/Bariumsulfat  |
| 5  | 60   | g | Kreide   |
|    | 19   | g | Kieselgel  |
|    | 10   | g | Strontiumchromat   |
|    | 1,5  | g | Flammruß   |
|    | 10   | g | Bleisilicochromat  |
| 10 | 8    | g | Natriumpolyacrylat (25 % in Wasser)                                    |
|    | 4    | g | Additionsprodukt von 1 Mol Nonylphenol und<br>6 bis 10 Mol Äthylenoxid |
|    | 1    | g | handelsüblicher Entschäumer  |
|    | 10   | g | Natriumnitrit (10 % in Wasser)   |
| 15 | 20   | g | Butylglykol—   |
|    | 86,5 | g | Wasser (deionisiert)   |

B) Bindemittel

|    |     |   |                                    |
|----|-----|---|------------------------------------|
|    | 540 | g | Dispersion nach Beispiel 3, 50-%ig |
| 20 | 30  | g | Hexamethoxymethylmelamin           |

Nach dem Verfahren gemäß Anwendungsbeispiel 1 stellt man einen Spritzfüller her, der ein Copolymerisat/Melaminharz-Verhältnis von 9:1 und ein Bindemittel/Pigment-Verhältnis von 25 1:1 aufweist. Die auf Stahlblech aufgespritzte Füllerfarbe wird für 20 min bei +150°C eingebrannt. Die Dispersionsfüllerfilme zeigen gute mechanische Eigenschaften und gute Beständigkeitseigenschaften bei der Belastung mit Chemikalien (Lösemittel, Salzlösungen). Die Haftung auf konventionellen 30 Einbrenngrundierungen entsprechen dem Stand der Technik.

Anwendungsbeispiel 3

35 Herstellung einer Weißlackfarbe für Einschichtlackierungen auf der Basis der Copolymerisat-Dispersion nach Beispiel 3:

## A) Pigmentpaste

|   |     |   |  |
|---|-----|---|--|
|   | 100 | g | Titandioxid (Rutiltyp)   |
|   | 40  | g | Hexamethoxymethylmelamin (50 % in Wasser)                            |
|   | 3   | g | Natriumpolyacrylat (25 % in Wasser)                                  |
| 5 | 1,6 | g | Additionsprodukt von 1 Mol Nonylphenol und<br>6 - 10 Mol Äthylenoxid |
|   | 0,6 | g | handelsüblicher Entschäumer  |
|   | 10  | g | Natriumnitrit (5 % in Wasser/Äthanol)                                |
|   | 23  | g | Butylglykol/Äthyldiglykol (12:11)                                    |

10

## B) Bindemittel

|  |     |   |   |
|--|-----|---|---|
|  | 360 | g | Copolymerisat-Dispersion nach Beispiel 3,<br>50 %ig |
|  | 70  | g | Wasser/Butylglykol (7:3)                            |

15

Nach dem Verfahren gemäß Anwendungsbeispiel 1 stellt man eine weiße Lackfarbe her, die bei einer Auslaufviskosität von 30 sec (nach DIN 53 211) einen Festkörpergehalt von 49 % aufweist und einen Lösemittelgehalt von weniger als 10 % hat. Die eingebrannten Lackfilme zeigen auf Stahlblech hervorragende Haftungs- und Elastizitätseigenschaften:

20

|    |                 |               |                 |
|----|-----------------|---------------|-----------------|
|    | Erichsentiefung | (DIN 53 156): | 9,8 mm          |
| 25 | Schlagtiefung   | (ASTM G 14) : | 80 inch · pound |
|    | Gitterschnitt   | (DIN 53 151): | 0               |

Die Weißlackfilme haben glatte, fehlerfreie Oberflächen und einen Glanz von 85 % (DIN 67 530).

30

Anwendungsbeispiel 4

Herstellung eines grauen Strukturlackes auf der Basis der Copolymerisat-Dispersion nach Beispiel 3:

35

Äthylglyk

A) Pigmentpast

- |   |     |   |                                |
|---|-----|---|--------------------------------|
|   | 12  | g | Titandioxid (Rutiltyp)         |
|   | 1,5 | g | Talkum                         |
|   | 17  | g | Calciumcarbonat                |
| 5 | 0,2 | g | Ruß                            |
|   | 0,3 | g | Eisenoxid rot                  |
|   | 1,5 | g | Natriumnitrit (10 % in Wasser) |
|   | 1,2 | g | Äthylenglykol                  |

10 B) Bindemittel

- |  |     |   |  |
|--|-----|---|--|
|  | 61  | g | Copolymerisat-Dispersion   |
|  | 5,3 | g | Hexamethoxymethylmelamin (63 % in Wasser/<br>Äthylenglykol, 1:1) |

- 15 Der Strukturlack hat einen Festkörpergehalt von 65 %  
und eine Viskosität nach DIN 53 211 von 210 sec. Das  
Bindemittel/ Pigment-Verhältnis beträgt 1:0,9. Zur Ausbil-  
dung von optimalen Strukturen sollte der Lack 2-schichtig  
gespritzt werden. Der Vorlack wird mit Wasser auf 20 sec  
20 nach DIN 53 211 verdünnt und appliziert. Der eigentliche  
Strukturlack wird nach einer Abluftzeit unverdünnt auf-  
gespritzt. Die Strukturausbildung mit der Copolymerisat-  
Dispersion nach Beispiel 3 als Bindemittel ist wesentlich  
besser als mit herkömmlichen Alkydharzbindemitteln.
- 25

Anwendungsbeispiel 5

- Herstellung eines roten Einschichtlackes auf der Basis der  
30 Copolymerisat-Dispersion nach Beispiel 4:

A) Pigmentpaste

- |    |    |   |                                |
|----|----|---|--------------------------------|
|    | 38 | g | Molybdatrot                    |
|    | 19 | g | Permanentrot                   |
| 35 | 3  | g | Natriumpolyacrylat             |
|    | 15 | g | Natriumnitrit (10 % in Wasser) |
|    | 65 | g | Äthylenglykol                  |

- 3 g Dimethylaminoäthanol
- 105- g Wasser (deionisiert)

B) Bindemittel

- 5 684 g Copolymerisat-Dispersion
- 60 g Hexamethoxymethylmelamin  
(63 % in Wasser/Äthylglykol, 1:1)
- 8 g handelsübliches Verlaufshilfsmittel auf  
Silikonbasis (50 % in Lösungsmittel)

10

Nach dem Verfahren gemäß Anwendungsbeispiel 1 stellt man eine rote Lackfarbe her, die ein Polymerisat/Melaminharz-Verhältnis von 9:1 und ein Bindemittel/Pigment-Verhältnis von 1:0,15 aufweist. Bei einem Festkörpergehalt von 44 % und einem pH von 8,5 liegt die Auslaufviskosität der Dispersion bei 17 séc (DIN 53 211). Der Anteil der organischen Lösemittel beträgt 8 %. Die bei 130°C (30 min) eingebrannten Lackfilme haben Glanzwerte von 86 - 88 % (DIN 67 530). Die hervorragende Haftung zeigt sich auch durch eine Erichsentiefung (DIN 53 156 von 9,2 mm.

20

Vergleichsbeispiel zum Anwendungsbeispiel 3

- 25 Herstellung von Weißlackfarben für Einschichtlackierungen auf der Basis von Copolymerisat-Dispersionen gemäß DE-OS 2 211 169 und DE-OS 2 709 308:

A) Pigmentpaste

- 30 64 g Titandioxid (Rutiltyp)
- 16 g Hexamethoxymethylmelamin (50 % in Wasser)
- 1,2 g Natriumpolyacrylat (25 % in Wasser)
- 0,64 g Additionsprodukt von 1 Mol Nonylphenol und  
6 - 10 Mol Äthylenoxid
- 35 0,24 g handelsüblicher Entschäumer
- 4 g Natriumnitrit (5 % in Wasser/Äthanol)

B) Bind mitt 1

152 g Copolymerisat-Dispersion  
(gemäß DE-OS 2 211 169, Beispiel 2, bzw.  
DE-OS 2 709 308, Beispiel 1, 47-%ig)

5

Bei dem Herstellungsverfahren der Weißlacke in einer Kugelmühle erhält man mit der Dispersion nach DE-CS 2 211 169 keine stabilen Lackfarben. Die Pigmentbenetzung ist ungenügend und die Lackfarbe enthält Pigmentagglomerate. Eine

10 Spritzapplikation ist aufgrund der mangelnden Lackhomogenität nicht möglich.

Mit der Dispersion gemäß der DE-OS 2 709 308 erhält man einen stabilen Weißlack, der aber nach der Spritzapplikation und dem Einbrennen zu stark gestörten Lackoberflächen (Kocher, Blasen, Nadelstiche) führt und mangelhafte Chemikalienresistenz zeigt bei Glanzwerten nach DIN 67 530 von

15

70 %.

Patentanspruch :

1. Verfahren zum Herstellen von wäßrigen Dispersionen von Copolymerisaten, die mit Aminoplasten in der Wärme vernetzbar sind, durch Copolymerisation von Styrol und/oder Methylmethacryl als hartmachende Komponente,  
5 2-Äthylhexylacrylat und/oder Butylacrylat und/oder Äthylacrylat als weichmachende Komponente, Hydroxyäthyl(meth)acrylat und/oder Hydroxypropyl(meth)acrylat, Acrylsäure und/oder Methacrylsäure sowie einem Amid und/oder einem N-Methylolamid und/oder einem verätherten  
10 N-Methylolamid einer  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Carbonsäure in wäßriger Phase in Gegenwart von Emulgatoren und radikalbildenden Initiatoren, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung aus
  - 15 I. 40 - 60 Gew.-% Methylmethacrylat oder Styrol oder eines Gemischs dieser Monomeren
  - II. 30 - 50 Gew.-% Äthylacrylat, Butylacrylat oder 2-Äthylhexylacrylat oder eines Gemischs dieser Monomeren
  - 20 III. 5 - 15 Gew.-% Hydroxyäthylacrylat, Hydroxyäthylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat oder Hydroxypropylmethacrylat oder eines Gemischs dieser Monomeren
  - IV. 1 - 5 Gew.-% Acrylsäure oder Methacrylsäure allein  
25 oder im Gemisch und
  - V. 0,5 - 5 Gew.-% eines Amids oder N-Methylolamids oder eines verätherten N-Methylolamids einer  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Carbonsäure oder eines Gemischs solcher Monomeren copolymerisiert wird.
  - 30
2. Verwendung der nach dem Verfahren des Anspruchs 1 erhaltenen Copolymerisat-Dispersionen für die Herstellung von durch Wärme vernetzbaren Überzügen.